

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-57685

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 210/16
2/34
4/654

識別記号

M J M
M C G
M F G

庁内整理番号

9053-4 J
8215-4 J
9053-4 J

⑭ 公告 平成4年(1992)9月14日

発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 粒状熱可塑性エラストマーの製造法

⑯ 特 願 昭62-63094

⑰ 公 開 昭63-227605

⑱ 出 願 昭62(1987)3月17日

⑲ 昭63(1988)9月21日

⑳ 発 明 者	佐々木 俊夫	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
㉑ 発 明 者	江 原 健	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
㉒ 発 明 者	高 良 博 征	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
㉓ 発 明 者	河 合 清 司	千葉県市原市姉崎海岸5-1	住友化学工業株式会社内
㉔ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号	
㉕ 代 理 人	弁理士 諸石 光熙	外1名	
㉖ 審 査 官	高 梨 操		

㉗ 参 考 文 献	特開 昭60-248707 (JP, A)	特開 昭58-1708 (JP, A)
	特開 昭57-158211 (JP, A)	特開 昭59-47209 (JP, A)
	実開 昭56-815 (JP, U)	

【特許請求の範囲】

1 (A) 少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素からなる触媒成分を細孔半径75~5000Åの範囲の細孔容量が0.25c.c./g以上である多孔質担体中含浸させた固体触媒成分と、
(B) 有機アルミニウム化合物を少なくとも含む触媒系を用い、

第1工程でエチレンをプロパンおよび/またはブタン溶媒中でスラリー重合するか、またはエチレンを気相中で重合した後、第2工程で気相中でエチレンと α -オレフィンのランダム共重合を、該工程で生成する共重合体中のエチレン含量が15~90モル%、テトラリン135℃における極限粘度が0.3~10であつて且つ該工程で生成する共重合体が全重合体量に対して60~97重量%になるように重合することを特徴とする粒状熱可塑性エラストマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

〈産業上の利用分野〉

本発明は、粒状熱可塑性エラストマーの製造法に関する。更に詳しくは、粒状のオレフィン系熱可塑性エラストマーの新規な製造法に関するもの

である。熱可塑性エラストマーは、ポリマー中にゴム状の性質を示すソフトセグメントと疑似架橋点と見なされるハードセグメントを含有し、使用温度においては架橋ゴムと同様な挙動を示す。

各種の熱可塑性エラストマーのなかでもオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐候性が特に優れており、また適度の耐熱性を有する為、樹脂改質材として自動車分野、家電分野等に主として用いられている。

〈従来の技術〉

従来技術によるオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造法は、一般にはオレフィン系樹脂と、エチレン-プロピレンゴム等のオレフィン系共重合体ゴムをあらかじめ別々に製造し、これらをブレンドして製造されている。しかし、かかる方法ではオレフィン系共重合体ゴムは一般に溶液重合法で製造される為にコスト的に不利であること、またオレフィン樹脂とのブレンドには強度の混練を加える必要があり、その為多大なエネルギーを要することから製造コスト的に不利であり、この事は周知の事実である。

また、上記熱可塑性エラストマーを特定条件下

(2)

でスラリー二段重合方法により直接製造する方法も特開昭55-80418号あるいは特開昭57-61012号公報等で提案されている。かかる方法においてはエチレンとプロピレンとのランダム共重合体が溶剤に多量に溶解するため系の粘度が上昇し、重合熱の除去が困難になるとともに、重合体粒子の付着が著しく増大し、安定な製造が困難となる。かかる問題を解決する方法としてエチレンとプロピレンとのランダム共重合を30℃以下の非常に低温で実施することも提案されているが、触媒活性が低下する問題、重合熱除去のために大型の冷凍設備を必要とする等経済的に不利益を招く。

さらに、熱可塑性エラストマーを気相重合方法により直接製造する方法が特開昭59-230011号公報において提案されているが、かかる方法においても、重合体粒子の付着を防止し安定に気相重合を行なう為に、重合温度を低温とし、さらに非常に多量のチツ素等の不活性ガスでモノマーを希釈して重合を行なう事が必要である。このような方法は、生産性を低下せしめ、工業生産上不利益を招く。

〈発明が解決しようとする問題点〉

かかる現状において、本発明の解決すべき問題点、即ち本発明の目的は、オレフィン系樹脂とエチレン-プロピレングム等のオレフィン系共重合体ゴムをあらかじめ別々に製造し、これらをブレンドする従来の技術、あるいは低温でのスラリー二段重合方法による熱可塑性エラストマーの製造方法、さらには低温、低モノマー濃度での気相重合方法による熱可塑性エラストマーの製造方法を改良し、より性能を優れた粒状のオレフィン系熱可塑性エラストマーを経済的に製造する方法を提供するものである。すなわち、本発明に従って第1工程でエチレンを少量重合させたのち、第2工程でエチレンと α -オレフィンとのランダム共重合を行なうことにより、著しくパウダー性状の改良された熱可塑性エラストマーが得られる。

エチレン-プロピレングム等の低結晶重合体を多く含む重合体は、一般に重合体粒子の付着性が著しく大きく、安定に気相重合を行なうことが困難である。

即ち、 α -オレフィンの気相重合反応器としては、攪拌混合槽型反応器、流動床型反応器、攪拌機付き流動床型反応器等が提案されているが、重

合体粒子の付着力が増大すると攪拌を行う反応器においては一定の攪拌回転数を達成するために極めて大きい動力が必要となり、設備の設計には多大な困難を伴う。また該状況においては均一な混合を達成することが困難となることから高温域が局在することになり、重合体の一部が塊化し、塊化物のために反応器内部で攪拌機、温度計を損傷したり、配管を使つて重合体粒子を反応器から抜き出すことが困難となる。

一方、未反応モノマーにより流動化状態で重合を行う反応器においてはスラツギング現象が発生しやすくなり、ガス循環ラインへの飛散重合体粒子の量が著しく増大し、ラインへの付着及び閉塞が発生する。

また該状況下においては均一な混合が困難であり重合体の一部が塊化する問題が生ずる。

更に重合体粒子の付着力が大きい場合には粒子を移送する配管での閉塞が発生しやすくなる。またサイクロン下部あるいはホツパー内でブリツジングが発生し、安定に抜き出すことが困難となる問題がある。

従つて、気相重合法は、低結晶重合体を溶解する液状媒体を使用しない利点を有するにもかかわらず、現実的には低結晶性重合体を多く含む重合体を製造することは極めて困難となつていた。

更に改良された気相重合法においては、実質的に触媒残渣の除去を行なわないことから、使用する触媒系としては高度に重合活性が改良されたものを使用する必要がある。

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、特定の触媒系と気相重合方法を組み合わせることにより、性能の優れた粒状のオレフィン系熱可塑性エラストマーが効率的に得られることを見出し本発明を達成した。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明は、

- (A) 少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素からなる触媒成分を多孔担体に含浸させた固体触媒成分と、
- (B) 有機アルミニウム化合物を少なくとも含む触媒系を用い、

第1工程でエチレンをプロパンおよび/またはブタン溶媒中でスラリー重合するか、またはエチレンを気相中で重合した後、第2工程で気相中で

(3)

エチレンと α -オレフィンのランダム共重合を、該工程で生成する共重合体中のエチレン含量が15～90モル%、テトラリン135℃における極限粘度が0.3～10であつて且つ該工程で生成する共重合体が全重合体量に対して60～97重量%になるように重合することを特徴とする粒状熱可塑性エラストマーの製造法に係るものである。

以下本発明について具体的に説明する。

(a) 固体触媒成分

本発明で使用する固体触媒成分(A)は、少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素からなる触媒成分を多孔質担体に含浸させたものである。

本発明の触媒に要求される性能としては、第1工程のポリエチレンを製造する際に高い活性を有すること、さらに第2工程のエチレン- α -オレフィンのランダム共重合において十分な活性と良好な物性を持った共重合体ゴムを生成すること、および粒子性状の良好な共重合体粒子を形成すること等を挙げることができる。

粒子性状の良好な熱可塑性エラストマーを製造する為には、固体触媒成分の細孔容量が重要な因子である。すなわち、細孔半径75～5000Åの範囲の細孔容量が0.20c.c./g以上、好ましくは0.25c.c./g以上、特に好ましくは0.30c.c./g以上である。

固体触媒成分の細孔容量が小さいと、得られた重合体は著しく粘着性を帯び、粒子同志が凝集し、粒子性状の良好な粒子熱可塑性エラストマーを安定的に製造することが、できない。

また、固体触媒成分の平均粒子径は5～500 μ 、好ましくは10～400 μ 特に好ましくは15～800 μ である。

平均粒子径がこの範囲より小さい場合には、重合体粒子の付着力が増大し、また流動床型気相反応器においては、触媒および重合体粒子の飛散等の問題が発生する。一方、平均粒子径がこの範囲より大きい場合には、流動床型気相反応器においては最小流動化速度が著しく増大するために安定な流動状態を得ることが困難となり、重合体粒子が塊化する問題が発生する。

かかる固体触媒成分をさらに具体的に説明する。本発明で利用できる多孔質担体としては公知のものでよい。例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、

MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等に代表される多孔質酸化物、あるいはポリスチレン系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアクリロニトリル系、ポリ塩化ビニル系の多孔質ポリマービーズが使用できる。多孔質ポリマービーズの具体例としては、スチレン、ジビニルベンゼン共重合体、アクリル酸・ジビニルベンゼン共重合体、p-ビニルフェノール・ジビニルベンゼン共重合体、架橋ポリスチレン、架橋アクリル酸エステル等が挙げられる。また活性炭、カーボンブラック等も使用できる。多孔質担体の平均粒子径は5～500 μ 、好ましくは10～400 μ 特に好ましくは15～300 μ であり、細孔半径75～5000Åの範囲の細孔容量が0.25c.c./g以上、好ましくは0.30g/c.c.以上、特に好ましくは0.35c.c./g以上である均一形状の粒子形で、粒度分布の狭いものが好ましい。上記多孔質担体のうち特に、 SiO_2 およびスチレン・ジビニルベンゼン等に代表される多孔質ポリマービーズが好ましい結果を与える。

次に多孔質担体に含浸させる少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素からなる触媒成分について具体的に説明する。

本発明の触媒成分において、チタン/マグネシウムの原子比は0.01～0.3、好ましくは0.02～0.2である。

また、塩素/マグネシウムの原子比は、1.8～10、好ましくは2.0～5.0である。

かかる触媒成分を製造する方法としては、例えば特公昭35-495号、特開昭46-4393号、特公昭46-31330号、特開昭47-42288号、特開昭49-86483号、特公昭57-24361号、特願昭60-139951号、特公昭39-12105号、特公昭43-13050号、特公昭46-34092号、特公昭46-34098号、特公昭47-41676号、特公昭55-23561号公報等に記載された方法を挙げることができる。

次に、触媒成分を多孔質担体に含浸させる方法としては、粉碎等の機械的方法あるいはスラリー状態での化学的方法が用いられるが、粒子性状の点から後者の方法が好ましい。

かかる方法の具体例としては、例えば特開昭52-42585号、特開昭54-148093号、特開昭56

(4)

—47407号、特開昭59—230006号、特開昭61—37803号、特願昭61—228963号公報等に開示された方法を挙げることができる。

これらの方法の数例について以下に簡単に説明する。

(1) 多孔質担体をグリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物で処理したのち $TiCl_4$ 等で処理する方法。

(2) 多孔質担体をグリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物で処理したのちハロゲン化剤および／またはアルコール類と反応させ、 $TiCl_4$ 等のチタン化合物で処理する方法。

(3) ハロゲン化マグネシウム化合物および／またはアルコキシマグネシウム化合物をアルコール類、エーテル類等の各種ドナーで溶解させたのち $TiCl_4$ 等と錯化させ、これを多孔質担体に含浸させる方法。

(4) ハロゲン化マグネシウム化合物および／またはアルコキシマグネシウム化合物をアルコール類、エーテル類等の各種ドナーで溶解させたのち、多孔質担体に含浸させ、さらに $TiCl_4$ 等のチタン化合物で処理する方法。

(5) 多孔質担体の共存下、アルコキシチタン化合物をグリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元したのち、エーテル化合物と $TiCl_4$ との混合物で処理する方法。

また、多孔質担体に含浸させる触媒成分の量は固体触媒成分中の含有量として1～70重量%、好ましくは3～60重量%、特に好ましくは5～55重量%である。多孔質担体に含浸させる触媒成分の量が多過ぎると重合体の粒子性状が悪化する。また逆に少な過ぎると固体触媒当りの活性が低下する。

本発明において使用される触媒成分の合成に用いられるチタン化合物は一般式 $Ti(OR')_aX_b$ (R' は炭素数が1～20の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 a および b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ で且つ $a+b=3$ または4で表わされる数字である。)

で表わされる。具体的には三塩化チタン、エトキシチタンジクロライド、ブトキシチタンジクロライド、四塩化チタン、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、ジブトキシ

チタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、トリブトキシチタンクロライド、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン等が好適に使用できる。

次にマグネシウム化合物としては次のものが用いられる。

マグネシウム—炭素結合やマグネシウム—水素結合を持つた還元能を有する化合物としては、例えばジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、ブチルエトキシマグネシウム、ブチルマグネシウムハイライド等が好適に用いられる。これらマグネシウム化合物は、有機アルミニウム化合物等との錯化合物の形態で用いてもよい。一方、還元能を持たないマグネシウム化合物としては、マグネシウムジクロライド、マグネシウムジプロマイド等のジハロゲン化マグネシウム、メトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド、フェノキシマグネシウムクロライド、ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム化合物、ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩等が好適に用いられる。

これら還元能を持たないマグネシウム化合物は、あらかじめあるいは固体触媒の調製時に還元能を持つたマグネシウム化合物から公知の方法で合成したものでもよい。

また固体触媒成分中に公知のエステル化合物を添加してもよい。かかるエステル化合物はモノおよび多価のカルボン酸エステルであり、具体的には脂肪族カルボン酸エステル、オレフィンカルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル等である。

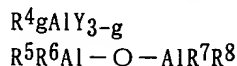
具体例としては、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コバク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチ

(5)

ル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエステル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ n -プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ n -ヘプチル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

(b) 有機アルミニウム化合物

本発明において、上述した固体触媒成分(A)と組合せて使用する有機アルミニウム化合物(B)は、少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



ここで、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は炭素数が1～8の炭化水素元、 Y はハロゲン、水素またはアルコキシ基を表わす。 g は $2 \leq g \leq 3$ で表わされる数字である。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキアルモキサンが例示できる。

これら有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわけ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒中のチタン原子1モル当り1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

また重合に際しては重合体の分子量を調節する目的で公知の電子供与性化合物を共存させて

おいてもよい。かかる電子供与性化合物としては、 $Si-OR^9$ 結合(R^9 は炭素数が1～20の炭化水素基を表わす。)または $Si-N-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物、芳香族のカルボン酸エステル化合物および立体障害アミン類等が挙げられる。

有機ケイ素化合物としては、一般式 $Si^{10}h(R^9)^{4-h}$ (R^9 および R^{10} は炭素数が1～20の炭化水素基、 h は $0 \leq h \leq 3$ の数字を表わす。)で表わされるアルコキシシラン化合物が好適に使用される。

かかるアルコキシシラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等を例示することができる。

芳香族のカルボン酸エステル化合物としては安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸 n -プロピル、安息香酸イソプロピル、安息香酸 n -ブチル、安息香酸フェニル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ n -プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ n -ヘプチル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

また立体障害アミン類としては、2, 6-置換ピペリジン類、2, 5-置換ピロリジン類、あるいは N , N' , N' -テトラメチルメレンジアミン等の置換メチレンジアミン化合物を挙げることができる。これらの電子供与性化合物のうち、有機ケイ素化合物が好ましく用いられ、そのうちアルコキシシラン化合物が特に好ましく用いられる。

(6)

(d) 重合方法

本発明は、上記触媒系を用いて実質的に二段階の工程からなる粒状熱可塑性エラストマーの製造方法を提案するものである。

本発明の重合法の第1工程は上記触媒系の存在下にプロパンおよび/またはブタン溶媒中、あるいは気相中で実施する。

すなわち第1工程をプロパンおよび/またはブタン溶媒中でスラリー重合し次いで第2工程を気相中で重合を実施する方法、或るいは第1工程及び第2工程共に気相中で重合を実施する方法のいずれでも本発明の効果を達成することができる。

更に具体的な第1工程の重合の態様を以下に示す。

この第1工程の重合は、エチレンを単独に重合することのみならず、エチレンと少量のコモノマーとして炭素数が3ないし6の α -オレフィンを追加して共重合することも包含する。この場合コモノマーは該工程で生成する重合体中の含量が6モル%以下にするのが好ましく4モル%以下にするのがより好ましい。

プロパンおよび/またはブタン溶媒中で重合する場合には40℃～95℃の温度範囲、17～50Kg/cm²の圧力の範囲で実施するのが好ましく、一方、気相中で重合する場合には重合体が溶融する温度以下、好ましくは40℃～110℃の温度範囲、常圧～50Kg/cm²の圧力の範囲で重合槽内でモノマーが液化しない条件で実施するのが好ましい。更に該工程では、最終製品の溶融流動性を改良する目的で水素等の分子量調節剤を添加して重合するのが好ましい。

重合の第2工程は第1工程の重合に引き続いて実施する。すなわち、気相中でエチレンと α -オレフィンとのランダム共重合を行なう。

エチレンと共重合する α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1等をあげることができる。特にプロピレンおよびブテン-1が好ましい。

本発明の共重合においては、エチレンと α -オレフィンと更にポリエンを共重合させることができる。かかるポリエンの具体例としては、ブタジエン、ジシクロペンタンジエン、1,4-ヘキサ

ジエン、1,3,7-オクタトリエン、ビニルシクロヘキサン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボネン等が挙げられる。

これらのうち、特に非共役ジエンが好ましい。

熱可塑性エラストマーの物性上、エチレンと α -オレフィンとの共重合体中のエチレン含量は15～90モル%、好ましくは20～85モル%である。生成する共重合体中のエチレン含量が上記範囲を越えると、ゴムの性質が損なわれるので好ましくない。また少ない場合にも、低温特性やゴムの性質が損なわれるため好ましくない。

更に本発明では該工程をエチレン濃度を変えて二段階以上で実施することができる。重合の条件は重合体が溶融する温度以下、好ましくは20～85℃、特に好ましくは40～75℃の温度範囲、常圧～40Kg/cm²の圧力の範囲で重合槽内でモノマーが液化しない条件で実施するのが好ましい。更に該工程では最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素の分子量調節剤を添加して重合するのが好ましい。

第2工程で生成するエチレンと α -オレフィンとのランダム共重合体の分子量は、テトラリン135℃における極限粘度 $[\eta]$ で0.3～10、好ましくは0.5～8、特に好ましくは1～5である。 $[\eta]$ が小さすぎると、十分な引張り強度が得られない。逆に $[\eta]$ が大きすぎると成形加工性が著しく悪化する。

本発明の第2工程で生成する共重合体は全重合体量の60～97重量%、好ましくは70～95重量%、特に好ましくは75～90重量%である。第2工程での生成量が多いほどゴムの性質に富み、逆に少ない場合には硬くプラスチックの挙動を示す。

本発明の重合法を実施することにより、通常付着力が10g/cm²以下の粒子性状の良好な粒状熱可塑性エラストマーが得られる。

本発明を実施する気相重合反応器としては特に限定されることなく、公知の攪拌混合槽型反応器、流動床型反応器、攪拌器付き流動床型反応器などを使用することができる。

本発明の重合は、2槽以上の反応を直列に結合して連続的に実施する方法、1槽以上の反応器で回分的に重合する方法或は両者の組み合わせによる方法のいずれによつても実施することができ

(7)

る。

〈実施例〉

本発明の方法を以下に実施例をあげて、更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によつてのみ限定されるものではない。

なお、実施例における物性値は下記の方法で測定したものである。

極限粘度（以下〔 η 〕と略す。）：テトラリン溶媒で135℃で測定した。

〔 η 〕_G……第1工程で生成した重合体の極限粘度を示す。

〔 η 〕_T……全重合体の極限粘度を示す。

〔 η 〕_{EP}……第2工程で生成した重合体の極限粘度を示す。〔 η 〕印は、次式により算出した。

$$[\eta]_E = \frac{[\eta]_T - [\eta]_{EP}}{(EP)}$$

(E)……第1工程の重合量の割り合い（重量分率）

(EP)……第2工程の重合量の割り合い（重量分率）

エチレン含量測定：赤外吸収スペクトルを使つて公知の吸収バンドを利用して定量した。

求めたエチレン含量は物質収支から得た値とほぼ一致した。

重合体粒子付着力：巾30mm、長さ53mm、高さ12mmのアルミニウム板製剪断試験セル2つを密着して上下に重さね、内部に測定する重合体粒子を入れて荷重1000gのもとで30秒間予圧した後に垂直荷重として50g、100g、200g、300g、400gを印加して常温下で100mm/minの引取速度のもとに一面剪断試験を行ない各垂直荷重に対する剪断応力を測定する。垂直荷重と剪断応力の測定値を最小2乗法にて直線近似し、垂直荷重0gに外挿した時の剪断応力をもつて付着力とした。

細孔容量：測定機種としてマイクロメリテックス社ポアサイザ9310（ポロシメーター）を使用し水銀圧入法で、細孔半径40～75000Åの範囲の細孔容量を測定した。

固体触媒の平均粒系：光学顕微鏡観察より求めた。

実施例 1

(A) 有機マグネシウム化合物の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えた内容積1ℓのフラスコをアルゴンで置換したのち、グリニヤール溶剤状マグネシウム32.0gを投入した。

滴下ロートにn-ブチルクロリド120gとジ-n-ブチルエーテル500mlを仕込み、フラスコ中のマグネシウムに約30ml滴下し、反応を開始させた。反応開始後、50℃で4時間かけて滴下を続け、滴下終了後、60℃でさらに1時間反応を続けた。その後、反応溶液を室温に冷却し、固形分を浮別した。

ジ-n-ブチルエーテル中のn-ブチルマグネシウムクロリドを1規定硫酸で加水分解し、1規定水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定して濃度を決定したところ（指示薬としてはフェノールフタレインを使用）、濃度は2.0モル/ℓであつた。

(B) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積200mlのフラスコをアルゴンで置換した後、富士デビソン化学(株)製952グレードシリカゲル（ポロシメーター測定の結果細孔半径75～5000Å間における細孔容量（以後dVp (ml/g)と略す。）がdVp=0.88c.c./gであつた。）を窒素雰囲気下700℃で8時間焼したもの7.09gとn-ヘプタン35.5ml、テトラブトキシチタン0.49g（1.4ミリモル）、テトラエトキシシラン5.1g（25ミリモル）を投入し30℃で45分間攪拌した。

次に(A)で合成した有機マグネシウム化合物12.9mlをフラスコ内の温度を5℃に保ちながら滴下ロートから45分かけて滴下した。滴下終了後5℃で45分間、さらに30℃で45分間攪拌したのちn-ヘプタン35.5mlで2回洗浄を繰り返し減圧乾燥して茶色の固体生成物11.1gを得た。

(C) 固体触媒成分の合成

内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した後、上記(B)で調製した固体生成物5.16g、トルエン17.2ml、n-ブチルエーテル1.1ml（6.6ミリモル）および四塩化チタン20.1ml（183ミリモル）を加え、95℃で3時間反応を行なした。反応終了後、95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン17.2mlで2回洗浄を行なつた。上述したn-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行ない、

(8)

さらにn-ヘプタン17.2mlで2回洗浄を繰り返した後減圧乾燥して茶色の固体触媒成分4.85gを得た。

固体触媒成分にはチタン原子が2.6重量%、マグネシウム原子が5.0重量%含まれていた。この固体触媒成分の平均粒径は 60μ であり細孔容量は $dVp=0.32c.c./g$ であつた。

(D) 重合

内容積5ℓの攪拌機付オートクレーブを使用して第1工程でエチレンのホモ重合、第2工程でエチレンとプロピレンのランダム共重合を実施した。

オートクレーブを80℃で1時間乾燥したのち、ブタン800gを供給し温度を60℃に昇温した。ついで $3Kg/cm^2G$ の分圧に相当する水素を加えさらにエチレンで $20Kg/cm^2G$ まで昇圧し、さらにトリエチルアルミニウム0.5gとフェニルトリメトキシシラン0.13g及び上記(C)で調製した固体触媒成分485.3mgを少量のn-ヘプタンと共にアルゴンによりオートクレーブ内に圧入した。そして全圧を $20Kg/cm^2G$ 、温度を60℃に保つようにして35分間エチレンのホモ重合を行なつたのち、未反応モノマーとブタンをパージし、 $[\eta]_E$ を測定するために少量のポリマーをサンプリングした。ついで水素を $0.075Kg/cm^2G$ 供給し、プロピレンで $8Kg/cm^2G$ まで昇圧したのちに、更にエチレンで $10Kg/cm^2G$ まで昇圧し、温度を70℃に調節して第2工程の重合を開始した。

その後、全圧を $10Kg/cm^2G$ に保つようにエチレン/プロピレン=50/50vol%の混合ガスをフイードし、90分間エチレン/プロピレン共重合を気相で行なつた。

重合終了後未反応モノマーをパージし、微粉および粗大粒子のないパウダー性状の良好な粒状熱可塑性エラストマー194gを得た。また、オートクレーブを開放点検した結果、オートクレーブの内壁および攪拌機に全く重合体は付着していなかつた。

固体触媒1g当りの全重量体の生成量(以下 $P/cat(g/g)$ と略す。)は $P/cat=400$ であつた。

また第1工程のエチレンホモポリマー(以下Eと略す。)の極限粘度は $[\eta]_E=2.4$ であつ

た。また全重合体中には第2工程のエチレン/プロピレン共重合体(以下EPと略す。)が77wt%含有されていた。EP中のエチレン含有量は47wt%であり全重合体およびEP部の極限粘度はそれぞれ $[\eta]_T=2.9$ 、 $[\eta]_{EP}=3.1$ であつた。また得られた重合体粒子の付着力は $6.9g/cm^2$ であつた。

実施例 2

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積200mlのフラスコをアルゴンで置換した後、Johns-Manville社製Chromosorb 101(スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなる多孔質ポリマービーズ、 $dVp=0.92c.c./g$)を80℃で1時間真空乾燥したもの7.0gとn-ブチルエーテル28mlを投入し、攪拌を行ないながら実施例1の(A)で合成した有機マグネシウム化合物20.0mlをフラスコ内の温度を80℃に保ちながら滴下ロートから30分かけて滴下し、さらに同温で1時間処理を行なつた。そしてn-ブチルエーテル20mlで2回、n-ヘプタン20mlで2回洗浄を繰り返したのち、減圧乾燥して有機マグネシウム処理物7.0gを得た。次に攪拌機、滴下ロートを備えた内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、先に合成した有機マグネシウム処理物7.0gとn-ヘプタン35ml、テトラブトキシチタン0.62g(1.8ミリモル)、テトラエトキシシラン6.31g(30.2ミリモル)を投入し30℃で30分間攪拌した。

次に実施例1の(A)で合成した有機マグネシウム化合物16.0mlをフラスコ内の温度を5℃に保ちながら滴下ロート1時間かけて滴下した。滴下終了後5℃で1時間、さらに室温で1時間攪拌したのちn-ヘプタン30mlで3回洗浄を繰り返し減圧乾燥して茶色の固体生成物11.6gを得た。

(B) 固体触媒成分の合成

内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した後、固体生成物4.14g、トルエン13.8ml、n-ブチレエーテル0.91ml(5.4ミリモル)および四塩化チタン16.1ml(146ミリモル)を加え、95℃で3時間反応を行なつた。反応終了後、95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン20.0mlで2回洗浄を行なつた。上述したn-ブチル

(9)

エーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行ない、さらにn-ヘプタン20.0mlで2回洗浄を繰り返した後減圧乾燥して茶色の固体触媒成分3.53gを得た。

固体触媒成分にはチタン原子が1.6重量%、マグネシウム原子が6.3重量%含まれていた。この固体触媒成分の平均粒径は200 μ であり細孔容量はdVp=0.53c.c./gであつた。

(C) 重合

上記(B)で調製した固体触媒成分313.2mgを用い、実施例1の(D)と同様な条件で、E-EPのブロック共重合を行なつた。

重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

EP含量が85wt%と非常に多いにもかかわらず重合体粒子の付着力は4.2g/cm²と、非常に粒子性状が良好であつた。

比較例 1

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積500mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、n-ヘプタン150ml、テトラブトキシチタン7.6g (22.4ミリモル) およびテトラエトキシシラン78g (378ミリモル) を投入し、均一溶液とした。次に、実施例1の(A)で合成した有機マグネシウム化合物182ml (400ミリモル) を、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ロートから3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌したのち室温で固液分離し、n-ヘプタン300mlで3回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して、茶褐色の固体生成物62.0gを得た。

(B) 固体触媒成分の合成

内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した上記(A)で合成した固体生成物10.7g、トルエン35.6ml、n-ブチルエーテル2.36 (13.9ミリモル) および四塩化チタン41.6ml (378ミリモル) を加え、95℃で3時間反応を行なつた。反応終了後、95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン35mlで2回洗浄を行なつた。

上述したn-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行ない、さらにn-ヘプタン85mlで2回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して黄土色の固体触媒成分

9.8gを得た。

この固体触媒成分中にはチタン原子が7.6重量%、マグネシウム原子が18.5重量%含有されていた。また、この固体触媒成分の平均粒径は35 μ 、細孔容量はdVp=0.17c.c./gであつた。

(C) 重合

上記(B)で調製した固体触媒成分127.0mgを用い、実施例1の(D)と同様な条件で、E-EPのブロック共重合を行なつた。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

この場合は、固体触媒成分が多孔質担体に含まれていない為、粒子性状は著しく悪かつた。すなわちオートクレープを開放点検した結果、オートクレープの内壁に重合体粒子が層状に付着し、半ば固化していた。

比較例 2

(A) 固体生成物の合成

実施例1の(B)の固体生成物の合成において、シリカゲルとして富士デビソン化学(株)製スーパーマイクロビーズシリカゲル4Bタイプ(dVp=0.15c.c./g)を用い、該シリカゲルに含浸させる触媒成分の量を2/3に減らした以外は実施例1と同様の条件で固体触媒成分を合成した。固体触媒成分には、チタン原子が2.1重量%、マグネシウム原子が3.5重量%含まれていた。またこの固体触媒成分の平均粒径は40 μ 、ただしこの場合には固体触媒成分中に相当量の微粉が含まれていた。また細孔容量dVp=0.07c.c./gと著しく小さかつた。

(B) 重合

上記(A)で合成した固体触媒成分359.0mgを用い実施例1の(D)と同様な条件でE-EPのブロック共重合を行なつた。

重合条件および共重結果をそれぞれ第1表および第2表に示すが、この場合は固体触媒成分の細孔容量が著しく小さいため得られた重合体の粒子性状は著しく悪かつた。すなわちオートクレープを開放点検したところ、オートクレープの内壁に重合体粒子が層状に付着し、半ば固化していた。

実施例 3

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積200mlのフラスコをアルゴンで置換した後、富士デビソ

(10)

ン化学(株)製952グレードシリカゲル(dVp=0.88)を窒素雰囲気下700℃で8時間焼したもの7.80gとn-ヘプタン39.0ml、テトラブトキシチタン1.06g(3.1ミリモル)、テトラエトキシシラン11.2g(53ミリモル)を投入し30℃で45分間攪拌した。

次に実施例1の(A)で合成した有機マグネシウム化合物28.4mlをフラスコ内の温度を5℃に保ちながら滴下ロートから45分かけて滴下した。滴下終了後5℃で45分間、さらに30℃で45分間攪拌したのちn-ヘプタン39.0mlで2回洗浄を繰り返し減圧乾燥した茶色の固体生成物16.5gを得た。

(B) 固体触媒成分の合成

内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した後、上記(A)の還元反応により合成した固体生成物4.55g、トルエン15.2mlおよびフタル算ジイソブチル1.68ml(6.2ミリモル)を加え、95℃で1時間反応を行なった。

反応後固液分離し、トルエン15.2mlで2回洗浄を行なった。

洗浄終了後、フラスコにトルエン15.2ml、n-ブチルエーテル1.0ml(6.0ミリモル)および四塩化チタン17.8ml(162ミリモル)を加え、95℃で3時間反応を行なった。反応終了後95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン15.2mlで2回洗浄を行なった。上述したn-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行ない、さらにn-ヘプタン5.2mlで2回洗浄を繰り返した後減圧乾燥して茶色の固体触媒成分3.80gを得た。

固体触媒成分にはチタン原子が2.2重量%、マグネシウム原子が8.3重量%、フタル酸エステルが2.7重量%含まれていた。

この固体触媒成分の平均粒子径は60μであり、細孔容量はdVp=0.34c.c./gであつた。

(C) 重合

上記(B)で合成した固体触媒成分447.4mgを用い、実施例1の(D)と同様な条件でE-EPのブロック共重合を行なった。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

実施例 4

(A) 固体触媒成分の合成

内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換し

た後、実施例2の(A)の還元反応により合成した固体生成物4.96g、トルエン16.5mlおよびフタル酸ジイソブチル1.26ml(4.7ミリモル)を加え、95℃で1時間反応を行なった。

反応後固液分離し、トルエン16.5mlで2回洗浄を行なった。

洗浄終了後、フラスコにトルエン16.5ml、n-ブチルエーテル1.1ml(6.4ミリモル)および四塩化チタン19.3ml(176ミリモル)を加え、95℃で3時間反応を行なった。反応終了後、95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン16.5mlで2回洗浄を行なった。上述したn-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行ない、さらにn-ヘプタン16.5mlで2回洗浄を繰り返した後減圧乾燥して茶色の固体触媒成分8.90gを得た。

固体触媒成分にはチタン原子が0.5重量%、マグネシウム原子が4.3重量%、フタル酸エステルが0.7重量%含まれていた。

この固体触媒成分の平均粒径は200μであり、細孔容量はdVp=0.75c.c./gであつた。

(B) 重合

上記(A)で合成した固体触媒成分474.6mgを用い、実施例1の(D)と同様な条件でE-EPのブロック共重合を行なった。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

実施例 5

(A) 重合

内容積5ℓの攪拌機付オートクレーブを使用して第1工程でエチレンのホモ重合、第2工程でエチレンとプロピレンのランダム共重合を実施した。

オートクレーブを80℃で1時間乾燥したのち、ブタン800gを供給し温度60℃に昇温した。ついで3Kg/cm²Gの分圧に相当する水素を加えさらにエチレンで20Kg/cm²Gまで昇圧し、さらにトリエチルアルミニウム0.5gおよび実施例2の(B)で調製した固体触媒成分378.5mgを少量のn-ヘプタンと共にアルゴンによりオートクレーブ内に圧入した。そして全圧を20Kg/cm²G温度を60℃に保つようにして40分間エチレンのホモ重合を行なったのち、未反応モノマーとブタンをパージし、 $[\eta]$ を測定するために少量のポリマーをサンプリングした。ついで水素を

(11)

0.05Kg/cm²G供給し、プロピレンで8Kg/cm²Gまで昇圧したのち、エチレンで10Kg/cm²Gまで昇圧し、温度を40℃に調節して第2工程の重合を開始した。

その後、全圧を10Kg/cm²Gに保つようにエチレン/プロピレン=50/50vol%の混合ガスをフィードし、80分間エチレン/プロピレン共重合を気相で行なつた。重合終了後未反応モノマーをパージし、微粉および粗大粒子のないパウダー性状の良好な粒状熱可塑性エラストマー450gを得た。また、オートクレーブを開放点検した結果、オートクレーブの内壁および攪拌機に全く重合体は付着していなかった。

触媒1g当りの全重合体の生成量 $P/cat=1190$ であつた。また $[\eta]_E=2.4$ 、 $[\eta]_T=2.0$ 、 $[\eta]_{EP}=1.9$ であり、全重合体中にEP部は90wt%含有されており、EP中のエチレン含有量は49wt%であつた。また得られた重合体粒子の付着力は $3.2g/cm^2$ であつた。

実施例 6

実施例4の(A)で調製した固体触媒成分413.7mgを用い、実施例5の(A)と同様な条件でE-EPのプロツク共重合を行なつた。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

比較例 3

比較例2の(A)で調製した固体触媒成分144.0mgを用い、EP部の重合温度を30℃に下げた以外は実施例5の(A)と同様な条件でE-EPのプロツク共重合を行なつた。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示すが、この場合は固体触媒成分の細孔容量が著しく小さいため、低温で重合しても得られた重合体の粒子性状が悪かつた。

実施例 7

実施例2の(C)のエチレンとプロピレンのランダム共重合の工程で、エチレン/プロピレン=85/15vol%の混合ガスをフィードした以外は実施例2と同様な条件で固体触媒成分を調製し、重合を行なつた。重合条件および重合結果をそれぞれ第1表および第2表に示す。

実施例 8

実施例2で調製した固体触媒成分を用い第1工程でエチレンのホモ重合、第2工程でエチレンとブテン-1のランダム共重合を実施した。

内容積5ℓの攪拌機付オートクレーブを80℃で1時間乾燥したのち、ブタン800gを供給し温度を60℃に昇温した。ついて3Kg/cm²Gの分圧に相当する水素を加えさらにエチレンで20Kg/cm²Gまで昇圧し、さらにトリエチルアルミニウム0.5gとフェニルトリメトキシシラン0.13gおよび実施例2の(B)で調製した固体触媒成分370.5mgを少量のn-ヘプタンと共にアルゴンによりオートクレーブ内に圧入した。そして全圧を20Kg/cm²G、温度を60℃に保つようにして45分間エチレンのホモ重合を行なつたのち、未反応のモノマーとブタンをパージし、 $[\eta]_E$ を測定するために少量のポリマーをサンプリングした。ついで水素を0.75Kg/cm²供給し、全圧は4Kg/cm²Gに保つようにエチレン/ブテン-1=80/20vol%の混合ガスをフィードし、75℃で420分間エチレン/ブテン-1共重合を気相で行なつた。

重合終了後未反応モノマーをパージし、粒子性状の良好な熱可塑性エラストマー456gを得た。

オートクレーブを開放点検した結果、オートクレーブの内壁および攪拌機に全く重合体は付着していなかった。

触媒1g当りの全重合体の生成量 $P/cat=1230$ であつた。

全重合体中には第2工程のエチレン/ブテン-1

共重合体(以下EBと略す)。が80wt%含有されていた。また、EB中のエチレン含有量は80wt%であつた。分子量は $[\eta]_E=1.8$ 、 $[\eta]_{EB}=8.0$ 、 $[\eta]_T=2.8$ であつた。また得られた重合体粒子の付着力は $4.4g/cm^2$ であつた。

実施例 9

(A) 固体触媒成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積300mlのフラスコをアルゴンで置換した後、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(細孔半径75~5000Å間における細孔容量 $dV_p=2.29c.c./g$ 、ポロシメーター測定)を80℃で1時間乾燥したもの10.6gとトルエン106ml、テトラブトキシチタン0.42g(1.2ミリモル)、テトラヘトキシシラン4.47g(21.4ミリモル)を投入し30℃で45分間攪拌した。

次に実施例1のAで合成した有機マグネシウム化合物9.4mlをフラスコ内の温度を5℃に保

(12)

ちながら滴下ロートから18分をかけて滴下した。滴下終了後5℃で1時間、さらに30℃で1時間攪拌したのちトルエン53mlで3回洗浄を繰り返した。次いで、トルエン26.5mlおよびフタル酸ジイソブチル4.24ml (15.7ミリモル)を加え、95℃で1時間反応を行なった。

反応後固液分離し、トルエン66mlで2回洗浄を行なった。

洗浄終了後、フラスコにトルエン26.5ml、*n*-ブチルエーテル0.42ml (2.5ミリモル)および四塩化チタン53ml (482ミリモル)を加え、95℃で3時間反応を行なった。反応終了後95℃で固液分離したのち、同温度でトルエン66mlで2回洗浄を行なった。上述した*n*-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理をもう一度1時間行い、さらに*n*-ヘキサン66mlで3回洗浄を繰り返した後減圧乾燥して茶色の固体触媒成分12.5gを得た。

固体触媒成分にはチタン原子が0.19重量%、フタル酸エステルが1.3重量%含まれていた。この固体触媒成分の平均粒径は70 μ mであり、細孔容量は $dV_p=1.89\text{c.c./g}$ であつた。

(B) 重合

内容積5ℓの攪拌機付オートクレープを使用して第1工程でエチレンのホモ重合、第2工程でエチレンとプロピレンのランダム共重合を実施した。

オートクレープに塩化ナトリウム100g (120℃減圧下で6時間乾燥したもの)を装入し、80℃で1時間減圧下乾燥した後、トリエチルアルミニウム0.5gと上記(A)で調整した固体触媒成分62.9mgを少量のヘプタンと共にオートクレープ

内に導入した。次いで4Kg/cm²Gの分圧に相当する水素を加えさらにエチレンで10Kg/cm²Gまで昇圧した。そして全圧を10Kg/cm²G、温度を80℃に保つようにして60分間エチレンのホモ重合を行つたのち未反応モノマーをパージし

$[\eta]_E$ を測定するために少量のポリマーをサンプリングした。ついで水素を0.3Kg/cm²G供給し、プロピレンで8Kg/cm²Gまで昇圧したのちに、更にエチレンで10Kg/cm²Gまで昇圧し、温度を70℃に調節して第2工程の重合を開始した。

その後、全圧を10Kg/cm²Gに保つようにエチレン/プロピレン=50/50vol%の混合ガスをフィードし、150分間エチレン/プロピレン共重合を気相で行い、重合終了後未反応モノマーをパージした。オートクレープを開放点検した結果、オートクレープの内壁および攪拌機に全く重合体は付着していなかった。

重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残つたポリマーを乾燥して19gの微粉および粗大粒子のないパウダー性状の良好な粒状熱可塑性エラストマーを得た。固体触媒1g当りの全重合体の生成量($P/\text{cat (g/g)}$)は、 $P/\text{cat}=310$ であつた。また、第1工程のエチレンホモポリマー(E)の極限粘度は $[\eta]_E=1.5$ であつた。また全重合体中には第2工程のエチレン/プロピレン共重合(EP)が66重量%含有されていた。EP中のエチレン含量は45重量%であり、全重合体およびEP部尾の極限粘度はそれぞれ $[\eta]_T=2.0$ および $[\eta]_{EP}=2.3$ であつた。また得られた重合体粒子の付着力は2.5g/cm²であつた。

(13)

25

26

第

1

表

	A)成分 固体触 媒成分	第1工程				第2工程				
		B)成分 トリエ チルア ルミニ ウム	電子供 与性物 質フエ ニルト リメト キシシ ラン(g)	温度	時間	C ₂ /α- オレフィン 組成	温度	H ₂ 分圧	全圧	時間
	(mg)	(g)		(℃)	(分)	(Vol%)	(℃)	(kg/cm ² G)	(kg/cm ² G)	(分)
実施例1	485.3	0.5	0.13	60	35	C ₂ /C ₃ = 50/50	70	0.075	10	90
" 2	313.2	"	"	"	50	"	"	"	"	90
比較例1	127.0	"	"	"	25	"	"	"	"	30
" 2	359.0	"	"	"	15	"	"	"	"	60
実施例3	447.4	"	"	"	40	"	"	"	"	30
" 4	421.3	"	"	"	40	"	"	"	"	195
" 5	378.5	"	なし	"	40	"	40	0.05	"	80
" 6	413.7	"	なし	"	45	"	40	0.05	"	120
比較例3	144.0	"	なし	"	30	"	30	0.05	"	100
実施例7	302.8	"	0.13	"	45	C ₂ /C ₃ = 85/15	70	0.075	"	210
" 8	370.5	"	"	"	45	C ₂ /C ₄ = 80/20	75	"	"	420

注) 第1工程 H₂分圧 3.0(kg/cm²G)
全圧 20(")

第

2

表

	重合量	P/cat	第1工程/ 第2工程生 成量wt比	(η) _{sp}	(η) _{sp}	(η) _{sp}	第2工 程C ₂ 含 量(wt%)	重合体粒 子の付着 力(g/cm ²)	オートク レーブの 状態
	(g)	(g/g)							
実施例1	194	400	23/77	2.4	3.1	2.9	47	6.9	重合体の 付着なし
" 2	338	1080	15/85	1.7	3.1	2.9	48	4.2	"
比較例1	199	1570	24/76	2.6	3.4	3.2	46	測定不能	重合体粒 子が付着
" 2	397	1110	13/87	2.3	3.1	3.0	48	"	"
実施例3	152	340	25/75	3.5	2.4	2.7	48	4.5	重合体の 付着なし
" 4	380	900	11/89	2.4	2.9	2.9	47	2.4	"
" 5	450	1190	10/90	2.4	1.9	2.0	49	3.2	"
" 6	422	1020	10/90	2.4	1.8	1.8	47	2.6	"
比較例3	350	2430	10/90	2.6	2.0	2.1	47	測定不能	"
実施例7	478	1580	11/89	2.0	4.1	3.9	79	3.5	"
" 8	456	1230	15/85	1.8	(η) _{sp} 3.0	2.8	80	4.4	"

(14)

〈発明の効果〉

以上の如く、本発明の特定の触媒系と気相重合法を組み合わせることにより下記のような効果が得られる。

(1) 粒状のオレフィン系熱可塑性エラストマーが、経済的にかつ安定的に製造でき、従来の方法と比較して製造コストの大巾な引き下げが可能となる。

(2) チタン原子当りの触媒活性が非常に高いため、なんら特別の触媒残渣除去操作をしなくても、重合体の着色、安定性および腐蝕性に密接

に関係するハロゲン原子、チタン原子の含有量が極めて少ない。すなわち、触媒残渣除去のための設備が不要となり、生産コストの引き下げが可能となる。

(3) 熱可塑性エラストマーが粒状で得られるため、取扱い、成形加工等が容易である。

【図面の簡単な説明】

図-1は、本発明の触媒の調整工程の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

図-1

